Searching PAJ

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

58-093899

(43) Date of publication of application: 03.06.1983

(51)Int.Cl.

C25D 21/14 C25D 3/20 C25D 3/56

C25D 17/10

(21)Application number : 56-1926 2

(71)Applicant: SUMITOMO METAL IND LTD

TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing:

30,11.1981

(72)Inventor: SUZUKI NOBUKAZU

SHIBUYA ATSUYOSHI

TSUDA TETSUAKI

DEO TAKASHI

TERADA YUJI

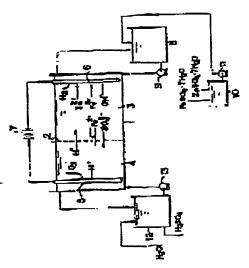
TANI YOSHIO

# (54) CONTROLLING METHOD FOR ELECTROPLATING BATH

(57) Abstract:

PURPOSE: To control an electroplating bath and to obtain a good plating film by controlling the acid concn. in an anode chamber provided with an insoluble anode and making the quantity of the H+ ions permeating an anion exchange membrane equal to the quantity of the OH- generated in the cathode equal.

CONSTITUTION: In an electroplating cell 1 for an Fe-Zn alloy, an insoluble anode 5 of Pt, etc. is provided in an anode chamber 4 separated from a plating bath chamber 3 by means of an anion exchange membrane 2, and the anode 5 and a cathode 6 which is an object to be plated are connected to an electric power source 7, by which a plating voltage is applied. The SO42- ions generated in the chamber 3 permeates the membrane 2 and enters



the chamber 4 where H2SO4 is formed. Part of the acid soln. in the chamber 4 is extracted from a circulating tank 12 and the acid concn. thereof is controlled by adding water thereto, by

http://www1.ipdl.ipo.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAa23076DA358093899P246.htm

3/26/03

# ip 5809 3899a.pd.

### (19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

## ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭58-93899

Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	<b>砂公開 昭和58年(1983)6月3日</b>
C 25 D 21/14		7141—4K	発明の数 2
3/20		6575—4K	審査請求 未請求
3/56		6575-4K	
17/10		7141—4K	(全 7 頁)
•			

❷電気メツキの浴管理方法

願 昭56-192612 @特

顧 昭56(1981)11月30日 20H

@発 明 者 鈴木信和

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術 研究所内

⑩発 明 者 渋谷敦義

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術 研究所内

仰発 明 者 津田哲明

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術 研究所内

**加発 明 者 出尾隆志** 

徳田市御影町1番1号徳山曹達 株式会社内

仍発 明 者 寺田雄二

徳山市御影町1番1号徳山曹達 株式会社内

⑪出 願 人 住友金属工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地 仰代 理 人 弁理士 永井義久

最終頁に続く

1. 発明の名称

電気メッキの浴管理方法

- 2. 特許請求の範囲
  - (1) 陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から 分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行 う電気メッキであって、陰極にて発生するOH™ イオン量と、これに対して陽極室から陰イオ ン交換膜隔膜を通してメッキ浴室に流入する H<sup>+</sup>イオン量とが実質的に等しくなるように 陽極室中の酸濃度を調整することを特徴とす る電気メッキの浴管理方法o
  - (2) 陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から 分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行 う電気メッキであって、陰極にて発生するOH<sup>®</sup> イオン量に対して陽極室から陰イオン交換膜 隔膜を通してメッキ裕室に洗入する H <sup>+</sup>イオン 量を前記 OH イオン量より少い状態に陽極室 中の酸濃度を調整し、メッキ浴室中でのOH<sup>®</sup> イオン量とH<sup>+</sup>イオン量との相異によるOH<sup>-</sup>イ

オン量に対しては、これと当量の H<sup>+</sup> イオンを 補給すべくメッキ浴室中に硫酸を加えること を特徴とする電気メッキの裕管理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気メッキの浴管理方法、さらに 詳しくは陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室 から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して ・行う電気メッキにおいてメッキ俗中のpHを一 定に保持すべく浴管理を行う方法に関する。

従来一般に、電気メッキ方法における陽極と しては、不容性陽極または可容性陽極が用いら れている。

可容性陽極にあっては、たとえばZnメッキの 場合Zn陽極が、Zn-Niメッキ等の合金メッキ の場合、Zn陽極、Ni陽極等の個々の陽便を組 み合せた陽極系が用いられている。かかる可容 性陽極を用いると、メッキ浴中に含まれるFe2+ イォンが Fe³ + になる酸化反応は進行しないし、 またメッキ浴の金属イオンを陽極そのものの浴 出によって賄える利点があるが、主として次の

よりな欠点がある。

- (1) Znメッキ、Ni-Znメッキ、およびFe-Znメッキ等のZnメッキでは、Znのドロス (Znの析出物)がメッキ浴中に生成し、そのドロスを回収せねばならない。
- (2) Zn-Niメッキ等の合金メッキでは、Ni 陽極、Zn 陽極等を複数個の電解槽に分離し て設置するが、浴中の金属イオンのバランス を取ることがきわめて難しい。
- (3) 可容性陽極では、陽極そのものの容出によって金属イオンを供給するため、陽極が徐々に消耗し新しい陽極にその都度取換える必要がある。しかも陽極の消耗により、陽極と鋼板との間隔が変ってしまう。そして同ーラインで、多品種のメッキ、たとえば2nメッキ、2n-Niメッキののメッキを行う際には、メッキの品種を変更する度に各々陽極を変更する必要がある。
- (4) Fe 系メッキにおいてFe 陽極を用いた場合についてみれば、Fe<sup>2+</sup> イオン濃度や pH等の

生成されるメッキ皮膜の組成に変化をもたら すばかりか、色調のムラや電流効率の低下を きたす問題がある。

他方、不溶性陽極を用いて電気メッキを行う に当り、イオン交換膜隔膜を使用する方法も種 々提案されており、その一例として特公昭51 - 2 9 0 0 号公報記載のもの(以下従来公報記 載技術という)がある。しかし、この方法を採 ったとしても、第1に陰イオン交換膜隔膜によ り、 Ni<sup>2+</sup> および Zn<sup>2+</sup> 等がメッキ浴室から陽 極室へ透過移動することを防止しているが、陰 イオン交換膜隔膜の性能上、 Fe² + についてみれ は、実際には濃度勾配により関極室への透過移 動があり、浴管理上の問題となる。また第2に、 陽便室で生成されるH<sup>+</sup>は陰イォン交換膜隔膜に よってメッキ浴室へ透過移動しないはずである が、隔膜の性能上、H<sup>+</sup>のような小さなイオンの 透過は無視できず、特に勝極室中に1~3Nの H<sub>a</sub>SO<sub>4</sub> の如く濃い酸を循環させた場合、H<sup>+</sup>の輪 率は30~60%にも及び、メッキ浴室の pH を低

浴組成の変化が大きいし、また高電流密度、 たとえば 40 A/dm<sup>1</sup>以上とすると、Fe 陽極の 不動態化が生じ、陽極においてFe<sup>2+</sup>イオンが Fe<sup>3+</sup>イオンに酸化され、メッキ性状を阻害 する問題がある。

一方、不溶性陽極を用いたとしても、次のよ うな問題がある。

- (1) 鋼板の被メッキ物裏面の裸面等より溶出するFe<sup>2+</sup> ならびにFe メッキ、 Zn Fe 合金メッキ等のFe 系メッキ浴中のメッキ成分であるFe<sup>2+</sup> は、陽極での電極反応または陽極で発生するO<sup>2</sup> ガスによりFe<sup>3+</sup> イオンに酸化される。そしてこの酸化によるFe<sup>3+</sup> イオンのメッキ浴中での存在は、被メッキ物裏面のFe ヤコンダクターロール (Ni メッキ等)の腐食が促進されてしまりばかりでなく、pHが3程度以上ではFe(OH)3となり、メッキ浴管理上問題となる。
- (2) Fe-Zn合金メッキ等のメッキ浴中にFe<sup>3+</sup>を含有するFe 系メッキの場合には、Fe<sup>3+</sup>が

下させることになり、これまたメッキ浴の管理 が困難になる。

すなわち、第1発明は、陰イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行う電気メッキであって、陰極にて発生するOH-イオン最と、これに対して

陽極室から陰イオン交換膜隔膜を通してメッキ 浴室に流入するH<sup>+</sup>イオン量とが実質的に等しく なるように陽極室中の酸濃度を調整することを 特徴とするものである。

また、第2発明は、除イオン交換膜隔膜によりメッキ浴室から分離した陽極室中に不溶性陽極を設置して行う電気メッキであって、陰極にて発生するOH<sup>®</sup>イオン量に対して陽極室に流入するH<sup>\*</sup>イオン量を前記OH<sup>®</sup>イオン量より少い大憩に陽極室中の酸濃度を調整し、メッキ浴室中でのOH<sup>®</sup>イオン量との相異によるOH<sup>®</sup>イオン量に対しては、これと当量のH<sup>\*</sup>イオンを補給すべくメッキ浴室中に硫酸を加えることを特徴とするものである。

これら両発明において共通する思想は、陰極において水の電解により生成するOH<sup>-</sup>イオン量と、陰イオン交換膜隔膜を介して簡極室からメッキ 浴室に沈入するH<sup>+</sup>イオン量とに着目し、陽極室 中の酸濃度を調整することである。かかる思想

さらにメッキ液は順次メッキ浴室3の上部から抜き出され、メッキ液循環槽8に返送され、またこのメッキ液循環槽8から送液ポンプ9によりメッキ浴室3へ循環して送給される。メッキ浴室3内の2n²+およびFe²+は放電により被メッキ物6に析出するため、これを補充すべくメッキ液建浴槽10にFeSO4・7H2Oンが添加され、ポンプ11によりメッキ液循環槽10に補給される構成となっている。

他方、陽極室4の陽極室液(硫酸液)は順次 抜き出され、陽極室液循環槽12に戻され、そ とで酸濃度が調整され、調整された硫酸液が陽 極室4へポンプ13により返送される。陽極室 液循環槽12において陽極室4の酸濃度を調整 すべく、水(H<sub>2</sub>O)が添加されると共に硫酸液 が抜き出される。

ことで、陽極としては不溶性陽極を用いるが、 陰イオン交換膜隔膜を用いない場合におけるFe 系電気メッキについて考えてみると、不溶性陽 板での反応は、次の(1)および(2)のアノード反応 に立脚すれば、結局メッキ浴室中の pH を容易に 一定に保つことができるのである。

ところで、本発明は、後述する説明からも明 らかとなるように、Fe メッキ、Fe-Zn メッキ、 あるいはFe-Ni メッキ等のFe 系メッキにおい て特に有効なものである。

次に本発明を図示する具体例によって説明する。第1図はFe-Znの合金メッキの場合の例、第2図はある条件下でのある隔膜を用いた場合における硫酸濃度と硫酸生成効率との相関図、第3図はFeメッキの場合の例を示したものである。

いま第1図に着目すると、メッキ槽1は、陰イオン交換膜隔膜2によってメッキ浴室3と陽極室4とに分離されている。5はPtやPb合金等からなる不溶性陽極、6は被メッキ物たとえば鋼板で、これらの間に電源7が接続され、メッキ電圧が印加される構成となっている。またメッキ浴室3には、たとえば2nSO4・7H2O およびFeSO4・7H2O からなるメッキ液が満されている。

が生じる。

$$2 H_2 O \rightarrow 4 H^+ + O_2 \uparrow + 4 e^- \cdots (1)$$
  
 $F e^{2^+} \rightarrow F e^{3^+} + e^- \cdots (2)$ 

ところで、Fe 系メッキでは電流効率が悪い。 その結果、Fe、Zn の析出に有効に利用されな かった電気量は、(3)式のように水の電解に消費 され OH<sup>-</sup> イオンが生成し、H<sub>2</sub> ガスが発生する。 2 H<sub>2</sub> O + 2 e → 2 O H<sup>-</sup> + H<sub>2</sub> ↑ · · · · (3)

また、メッキ浴室3中のS0~では陰イオン交 換膜隔膜2に対して透過が自由であるため、陽 極室 4 中に移行し、(1)式に基いて生成した H<sup>+</sup> と反応しH2SO4を生成する。これと共に、陽極 室4中で生成したH<sup>+</sup>イオンは小さいため、隔膜 2を介して一部メッキ裕室3中に移動してメッ キ裕室 3 中の pH を低下させる。 このようなSO.2-イオンおよびH^イオンについての隔膜を通し ての移動率は、輪率として定義される。この輸 率は、隔膜の性能等によって定まるものである が、陽極室4中の硫酸濃度によって変わる。す なわち、たとえば陰イオン交換膜隔膜「Neosepta ACH-45T」(徳山曹建㈱製)に対して、電流 密度 27 A/d m²、温度 4 0~51 Cの条件下で は、硫酸濃度によって陽極室での硫酸生成効率 は第2図のように変化する。この第2図は、電 解質中の電気量の移動は陽龍イオンによって選

換官すれば輸率を決定するのは、前述の説明お よび第2図に示されるような一般的な相関から して、陽極室4中の硫酸濃度である。

そとで、上記例では、陰極で生成するOH<sup>-</sup>量 と隔膜2を通しての陽極室4からメッキ浴室3 へのH<sup>+</sup>の透過量を常にバランスさせ、しいて はメッキ浴室3中のpHを一定に保つために、陽 極室液循環系における陽極室液循環槽12に水 を添加すると共に、硫酸(H2SO4)液を抜き出 している。もしこのような操作を行なわないと すれば、陽極室4中における硫酸の生成によっ て経時的に硫酸濃度が濃くなり、結局H<sup>+</sup>の輸 事も変わり、メッキ浴室3中のpHが経時的に 変化してしまり。ところが、たとえば循環槽12. にて硫酸濃度を検出し、その硫酸濃度を一定に すべく、水の添加量および硫酸の抜き出し量を 調節すれば、ある電流効率に対して、あるOHで 生成量に見合う量のH \*をメッキ浴室3へ移行 させることができ、結局メッキ浴室3中のpHを 一定にすることができる。すなわち、メッキの

ばれるが硫酸濃度がたとえば 1 Nの場合、 SO42 「 が隔膜 2 を通して陽極室 4 中に電気量の約 5 8 %を選び硫酸が生成され、残りの 4 2 % の電気 量は、 H + がメッキ浴室に運ぶことを示してい るc

電流効率と関極室での硫酸生成効率を相等しく することによって、メッキ浴の pH を一定に保 つことができる。

従来の一般的技術から考えられるものとして、PHが変わる場合、メッキ浴室にPH変動に対応してアルカリをその分だけ添加する手段がある。しかし、Fe 系メッキでは、アルカリを添加した局所的な部分において、その周囲の密存酸素の影響でFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化されてしまう。また PHが通常3、場合により PHが3.6を越えると、Fe(OH),が生成し、加速度的にFe<sup>3+</sup>への酸化が促進し、メッキ性検を悪化させる。とれては折角、隔膜を使用して、陽極での0:ガスによる酸化を防止した意義が無くなる。かかる事態を避けるために、本発明は、陽極室中の酸温度のコントロールによって PHを一定にしているのである。

ところで、隔膜の性能上、 $Fe^{2^{-+}}$ の微量は陽極 室 4 中に移行することは上述の通りであり、移 行した $Fe^{2^{-+}}$ は陽極でのアノード反応( $Fe^{2^{-+}}$  → Fe<sup>3+</sup>+e)及びO<sub>2</sub> ガスによってFe<sup>3+</sup>に酸化される。しかし、上記例では硫酸の抜き出しによってFe<sup>3+</sup>を除去しており、そのままメッキ浴室 3へ戻すことは行っていない。その結果、メッキ件状の悪化を防止できる。

もし、抜き出した硫酸を有効に利用せんとするならは、この硫酸によりFeかよび Zn の溶解を図り、その溶解過程にかいて、Fe³+をFe²+に還元させた後、メッキ浴室に戻してもよい。この場合には、還元させたFe²+は、メッキ液に対するイオン供給原ともなり好適である。また、硫酸をそのまま捨てることは好ましくないので、硫酸をアルカリによって中和させ、塩として回収することもできる。勿論、これらの手法の併用を図ってもよい。

一方、上記例は、陰極でのOH<sup>\*</sup>生成量と隔膜 2 を介してのメッキ浴室3へのH<sup>\*</sup>イオン透過量 とを実質的に相等しくしている。これに対して、 H<sup>\*</sup>イオン透過量より陰極で発生するOH<sup>\*</sup>イオ ン生成量をリッチとさせ、それらのアンパラン

キ液循環槽 8 に送給して p H 調整用に、残部を 系外へ取出し、また硫酸回収に伴り H 2 O につい てはポンプ 1 5 により循環槽 1 2 へ戻す構成と してある。

たか、上記各例は単一槽で説明したが、本発明は当然に多槽連続メッキにも適用される。

また、本発明ではメッキ浴室にアルカリを旅加して pHを調整するものではないので、 Fe系

スとなった未反応のOH<sup>\*</sup>イオン量に対しては、 当量のH<sup>\*</sup>イオンを補給すべくメッキ浴室中に 硫酸を添加するようにしてもよい。これによっ て、最終的にメッキ浴室3中のpHを一定にする。 勿論、この場合も陽極室4中の硫酸濃度を一定 に保つべくH<sub>2</sub>Oの添加、およびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の抜き出 しを行う。

この場合、メッキ浴室3へ添加する硫酸は系外から加えてもよいし、次述する第3図の例のように、陽極室液循環系から抜き出した硫酸を利用してもよい。また前述の通り、pHが少くとも3.6を越えるとFe(OH)。が生成してしまい、Fe<sup>3+</sup>の生成の慮れがあるから、OH<sup>-</sup>リッチとするにしても、pHを3.6以下に調整する必要がある。

第3図はFe メッキの例を示したもので、基本的に同様な操作によってメッキ浴室 3の pH が一定に保たれる。ただ、この例は、陽極室循環槽 1 2 から抜き出した硫酸を電気透析による硫酸 回収槽 1 4 に導いて濃硫酸を得て、一部をメッ

メッキの場合におけるFe<sup>3+</sup>の生成を確実に防止 でき、隔膜を用いることと相俟って、優れたメ ッキ性状を得ることができるo

なお、かかる顕著な効果を得ることができるのは、従来公報記載技術において全く考慮が払われていなかったH<sup>+</sup> イオンの隔膜の透過性に関し、その輸率とSOA<sup>™</sup>イオンの輸率との相関が陽極室の硫酸濃度によって変わることを積極的に利用した結果に基くものである。

次に実施例を示す。

#### 実施 例 1

第1図に示すメッキ槽を用い、硫酸浴 Fe-Zn合金メッキ液として、ZnSO4・7H2O 150 g/l、FeSO4・7H2O 250 g/l、Na2SO4 100 g/l、pH=2 5.0 でのメッキ浴組成を用いて、陰イオン交換膜隔膜として、徳山曹達㈱製「Neosepta ACH-45T」をへだてて、陽極室 4 には、0.3 Nの H2SO4 を満たし、Pt 合金を陽極として、30A/dm²で連続メッキを行った。

なお、本例の陰イオン交換膜隔膜の特性とし

て、本例の陽極室 H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> 濃度では、 H<sup>+</sup> の輸率 は 2 0 多であり、 S O<sub>4</sub> <sup>2</sup> <sup>-</sup> の輸率は 8 0 多であっ た。 すなわち、陽極室の H<sub>2</sub> S O<sub>4</sub> 生成効率は 8 0 **9** であった。

また、本例のFe-Zn合金メッキの電流効率は80%であった。その結果、陽極室4には通電電気量の80%に相当する硫酸が生成され、20%のH<sup>+</sup>イオンがメッキ浴室3へ透過した。一方、メッキ浴室3には、メッキとして利用されなかった電気量、すなわち通電電気量の20%が水の電気分解に消費され、H<sub>2</sub>の発生とともにOH<sup>-</sup>イオンが生成された。

それ故、メッキ浴室 3 では H<sup>+</sup> イオン量と O H<sup>-</sup> イオン量が同量であるため、 2 5 0 時間の連続通電に かいても pH は常に 2.0 に管理されると共に メッキ浴中の Fe<sup>3 +</sup> 濃度は数 1 0 ppm 以下に抑制 でき、 均一な Fe - 2 0 5, Zn-8 0 5 の合金皮膜が 得られた。

実施例2

第3図に示すメッキ槽を用い、硫酸浴Feメ

PHを上げ、メッキ浴室3の出口におけるメッキ浴の pH は 2.1 となった。しかし、メッキ浴循環槽8 にて、 OH<sup>-</sup>イオン量に見合う H<sup>+</sup> イオンを10Nの H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> として微量添加して pHを一定に保ったことにより、メッキ浴の Fe<sup>3+</sup>イオン濃度は常に数 ppm 以下に抑制でき、かつ pHも常に一定に保つことができた。

なお、陽極室 4 では H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> が生成され、H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 震度が上昇するため、電気透析装置14 に硫酸を導き、陽極室 4 にて生成した H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 量に見合う H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> を回収し、H<sub>2</sub>Oについては硫酸循環槽 1 2 へ戻した。ここで回収した H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> は、メッキ浴循環槽 8 における pH 調整用に用いた。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一具体例であるFe-Zn合金メッキの場合の構成例を示す頻要図、第2図は陽極室の硫酸濃度と硫酸生成効率の相関の一例を示す図、第3図はFeメッキの場合の頻要構成図である。

2・陰イオン交換膜隔膜

ッキ液として、FeSO4・7H2O2508/l、Na2SO41008/l pH = 250℃の浴組成を用い、 陰イオン交換膜隔膜として、徳山曹達懈製「Neosepta ACH-45T」をへだてて、陽極室4℃は、 0.3NのH2SO4を満たし、Pt合金を陽極として、30A/dm²で連続メッキを行った。

なお、本例の陰イオン交換膜隔膜の特性は、 H <sup>+</sup> の輸率は 2 0 まであり、  $SO_4^2$  の輸率は 8 0 まであった。即ち、陽極室の H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> 生成効率は 8 0 まであった。

また、本例のFeメッキの電流効率は73%であった。連続メッキの結果、陽極室4には通電電気量の80%に相当する硫酸が生成された。 又、電気量の20%に相当するH<sup>+</sup>イオンが陽極室4からメッキ浴室3へ透過した。

一方、メッキ浴室3には、電気量の27 %が 水の電気分解に消費され、H2 の発生と共にOH<sup>-</sup>が生成された。

それ故、メッキ浴室3には通電電気量の7多に相当するOH<sup>-</sup>イオンが過剰となりメッキ浴の

3 … メッキ浴室 4 … 陽極室

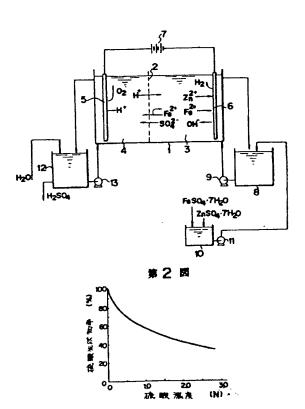
5 ・・ 不啓性陽極 6 ・・ 被メッキ物

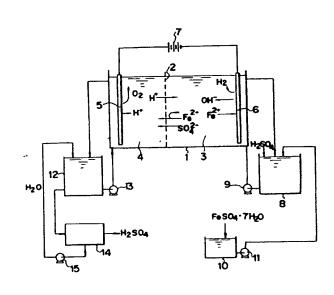
特許出願人 住友金属工業株式会社

德山曹達株式会社

代理人弁理士 永 井 義 久

第3 図





## 第1頁の続き

⑩発 明 者 谷善雄

徳山市御影町1番1号徳山曹達

株式会社内

⑪出 願 人 徳山曹達株式会社

徳山市御影町1番1号